

**Title:** METHOD OF PHYTOSTEROLS' INSULATION FROM TALL OIL

**Patent Number:**

**Publication date:** 1988-04-15


**Inventor(s):** MALIK LUBOMIR (CS); CVENGROS JAN (CS)

**Applicant(s):** MALIK LUBOMIR (CS); CVENGROS JAN (CS)

**Application Number:** CS860006494 19860908

**Priority Number(s):** CS860006494 19860908

**IPC Classification:** C11B7/00 ; C07J75/00

**Requested Patent:**  CS256092

**Equivalents:**

---

**Abstract**

---

ČESKOSLOVENSKÁ  
SOCIALISTICKÁ  
REPUBLIKA  
(19)



ÚRAD PRO VYNÁLEZY  
A OBJEVY

# POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

[22] Prihlásené 08 09 86  
[21] (PV 6494-86.F)

[40] Zverejnené 16 07 87

[45] Vydané 15 11 83

256092  
(11) (01)

[51] Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 11 B 7/00  
//C 07 J 75/00

[75]

Autor vynálezu

MALÍK LUBOMÍR ing. CSc., CVENGROŠ JÁN ing. CSc., BRATISLAVA

## [54] Spôsob izolácie fytosterolov z talového oleja

1

Riešenie sa týka spôsobu izolácie fytosterolov z talového oleja. Postupuje sa tak, že na krátkocestnej odparke so stieraným filmom sa z talového oleja oddelí frakcia živých a mastných kyselín a talová smola ako destilačný zbytok sa podrobí saponifikácii v etanolicom roztoku hydroxidu sodného, reakčná zmes sa rozloží vodným roztokom chlorovodíka, vylúčená organická vrstva po premytí sa vysuší a na krátkocestnej odparke sa postupne frakcionuje tak, že sa z nej získa prvá destilátová a prvá zbytková frakcia, z prvej zbytkovej frakcie sa získa druhá destilátová a druhá zbytková frakcia, z prvej destilátovej frakcie sa získa tretia destilátová a tretia zbytková frakcia, potom sa druhá destilátová a tretia zbytková frakcia spoja a ich destiláciou sa získa štvrtá destilátová frakcia ako koncentrát fytosterolov, z ktorej čisté fytosteroly s obsahom asi 80 % hmot. beta sitosterolu a asi 20 % hmot. kampesterolu sa získajú rekryštalizáciou z etanolu v množstve 6 až 8 % hmot. z hmotnosti talovej smoly. Postup môže byť využitý pri získaní fytosterolov z talového oleja, ktoré sú dôležitou surovinou pre farmáciu a kozmetiku.

2

Vynález sa týka spôsobu izolácie fytosterolov, najmä beta sitosterolu a kampesterolu, z talového oleja.

Fytosteroly, ktoré sú významnou surovinou pre kozmetiku ako emulgátory, ale najmä pre farmáciu pre výrobu steroidných hormónov a iných farmaceutických preparátov, sa nachádzajú v talovom oleji v množstve 1,5 až 3 % hmot. vo forme esterov a sústredujú sa v talovej smole, ktorá je destilačným zbytkom po vákuovej rektifikácii talového oleja. Podľa doteraz známych postupov, napríklad podľa spisu ZSSR AO č. 189 845, sa pri izolácii fytosterolov postupuje tak, že talová smola sa zmydelní v alkoholickom roztoku alkalického lúhu, voľné fytosteroly, vyššie masné alkoholy ako lignocerol a ďalšie neutrálne látky sa z reakčnej zmesi získajú viacnásobnou extrakciou nepolárnym rozpúšťadlom, napríklad benzínom. Sú vypracované tiež postupy napríklad podľa U. S. pat. 2 715 638 a U. S. pat. 3 691 211, ktoré využívajú kryštalizačnú schopnosť fytosterolov zo zmesi reakčného produktu po zmydlení s vodou, alkoholmi alebo ketónmi. Známy je tiež postup so spracovaním talového mydla, vznikajúceho pri sulfátovom spôsobe výroby celulózy, ktoré po okyselení minerálnou kyselinou poskytuje talový olej.

Podľa DD pat. 26 42 414 sa talové mydlo destiluje na odparek so stieraným filmom, zmes alkoholov, sterolov a ďalších neutrálnych látok sa získa ako destilát, tento sa rozpustí v zmesi izopropanol — voda, pridá sa kyselina fosforečná a bieliaca hlinka, filtruje sa, a z filtrátu získané kryštály sa prečistia rekryštalizáciou. Nevýhodou postupov, využívajúcich extrakciu, sú problémy s oddeľovaním fáz, nízkou účinnosťou, vysokou spotrebou rozpúšťadiel a energetickou náročnosťou pri ich regenerácii, ďalej problémy s bezpečnosťou práce a iné. Pri postupe s destiláciou talového mydla vznikajú problémy, súvisiace s tuhou konzistenciou destilovanej látky na odparnej ploche a vo výstupných členoch odparky, pracovné teploty sú vysoké až okolo 320 °C, čo vedie k tepelnému rozkladu zložiek. Spoločnou nevýhodou spomínaných postupov je, že produkujú málokvalitný farebný koncentrát fytosterolov s nízkym obsahom sterolov. Charakter prítomných nečistôt si vyžaduje kryštalizáciu z metanolu, čo je spojené so zdravotnými rizikami, prípadne ďalšie dočisťovanie je značne sťažené a problematické.

Všetky tieto nevýhody sú odstránené pri spôsobe izolácie fytosterolov z talového oleja podľa vynálezu, ktorého podstatou je, že talový olej sa kontinuálne vyhreje v tenkom stieranom filme s hrúbkou 0,01 až 0,5 mm v krátkocestnej odparek so vzdialenosťou odparovač — chladič 20 až 50 mm pri teplote ohrevného média 195 až 230 °C pri tlaku neskondenzovateľných plynov 1 až 50 Pa počas 3 až 50 s, pričom sa získa destilá-

tová frakcia v množstve 60 až 80 % hmot. z hmotnosti nástreku a talová smola v množstve 20 až 40 % hmot. z hmotnosti nástreku a talová smola sa v násade zmieša v hmotnostnom pomere 1 : 1,8 až 1 : 2,2 s 95 %-ným etylalkoholom, v ktorom sa rozpustil hydroxid sodný v množstve 15 až 25 perc. hmot. z množstva talovej smoly, zmes sa vyhreje na teplotu 78 až 80 °C a pri tejto teplote sa udržiava pod spätným chladičom pri intenzívnom miešaní po dobu 60 až 240 min., potom sa zmieša s 4 až 6 % hmot. vodným roztokom chlorovodíka v pomere 1 : 4 až 1 : 6 k množstvu talovej smoly, organická vrstva sa premyje vodou a po oddelení zbytkov prchavých zložiek pri tlaku 0,1 až 1 kPa pri teplote 80 až 120 °C sa spracuje na krátkocestnej odparke so vzdialenosťou odparovač — chladič 20 až 50 milimetrov v tenkom stieranom filme s hrúbkou 0,01 až 0,5 mm postupne tak, že pri teplote ohrevného média 175 až 210 °C pri tlaku 1 až 50 Pa sa získa prvá destilátová frakcia v množstve 40 až 50 % hmot. z východiskového množstva talovej smoly a prvá zbytková frakcia v množstve 50 až 60 % hmot. z východiskového množstva talovej smoly, z prvej zbytkovej frakcie pri teplote ohrevného média 245 až 280 °C a tlaku 1 až 20 Pa sa získa druhá destilátová frakcia v množstve 15 až 25 % hmot. a druhá zbytková frakcia v množstve 30 až 40 % hmot. z východiskového množstva talovej smoly, z prvej destilátovej frakcie pri teplote ohrevného média 155 až 190 °C a tlaku 1 až 20 Pa sa získa tretia destilátová frakcia v množstve 25 až 45 % hmot. a zbytková frakcia v množstve 5 až 15 % hmot. z východiskového množstva talovej smoly, ďalej tretia zbytková frakcia a druhá destilátová frakcia sa zmiešajú a z tejto zmesi pri teplote ohrevného média 245 až 280 stupňov Celzia a tlaku 1 až 20 Pa sa získa štvrtá destilátová frakcia v množstve 23 až 35 % hmot. a štvrtá zbytková frakcia v množstve 2 až 10 % hmot. z východiskového množstva talovej smoly, štvrtá destilátová frakcia sa rozpustí v 95 %-nom etanole v pomere 1 : 6 až 1 : 8 pri teplote varu rozpúšťadla, schladí sa a ponechá sa v klude 120 až 240 min., matečný lúh sa od kryštalickej fázy oddelí filtráciou pri 20 až 25 °C, kryštalická fáza sa opätovne rozpustí v 95 %-nom etanole v pomere 1 : 10 až 1 : 12 za teploty varu rozpúšťadla a po schladení a postatí 120 až 240 min. sa vyľúčené fytosteroly v množstve 6 až 8 % hmot. vzhľadom na východiskové množstvo talovej smoly oddelia filtráciou pri 20 až 25 °C.

Spôsob izolácie fytosterolov z talového oleja podľa vynálezu má celý rad výhod. Fytosteroly, získané týmto postupom, sú vysoko čisté, obsahujú prakticky iba beta sitosterol a kampesterol v tvare snehobielych dlhých ihlíc. Farebnosť zapríčínujúce lát-

ky, ktoré pri extrakčných postupoch v dôsledku podobného chovania sa voči rozpúšťadlám ako fytosteroly čiastočne prechádzajú spolu s fytosterolmi do produktovej frakcie, pri destilačnom postupe podľa vynálezu v dôsledku ich vyššej mólovej hmotnosti sú menej prchavé, ostávajú v destilačnom zbytku a do produktovej frakcie neprechádzajú. Výťažnosť fytosterolov pri postupe podľa vynálezu je v porovnaní s doteraz známymi postupmi vyššia a dosahuje 80 až 90 % hmot. Dôležitou prednosťou postupu podľa vynálezu je, že je vylúčená prevádzkovo komplikovaná a energeticky náročná viacstupňová extrakcia, keďže hlavnou separačnou metódou je molekulová destilácia zo stieraného filmu v krátkocestných odparkách, ktorá umožňuje deliť a čistiť zmesi tepelne nestálych látok a látok s nízkou tenziou pár bez ich tepelného rozkladu pri nízkych pracovných teplotách. Aj tento fakt významne prispieva k vyšším výťažkám fytosterolov, keďže nedochádza k ich úbytku tepelnou degradáciou.

Ďalším významným momentom, vplývajúcim na výťažnosť a kvalitu fytosterolov, je tiež skutočnosť, že už primárne delenie talového oleja na zmesnú frakciu živých kyselín a na talovú smolu prebieha v molekulovej odparek pri maximálne šetrných podmienkach, kým pri klasickom spôsobe frakcionácie talového oleja vákuovou rektifikáciou dochádza počas tejto dlhodobej vysokoteplotnej operácie k rozkladným a polymeračným reakciám.

<sup>13</sup>C NMR štúdium frakcií talovej smoly ukázalo, že fytosteroly s priemernou mólovou hmotnosťou nad 400 g.mol<sup>-1</sup> sú prítomné v talovej smole vo forme esterov s masnými kyselinami olejovou a linolovou, s priemernou mólovou hmotnosťou okolo 280 gramov.mol<sup>-1</sup>. S týmto významným rozdielom v mólovej hmotnosti súvisí aj podstatný rozdiel v tenziách pár oboch skupín látok, takže reakčná zmes po saponifikácii a prevedení alkalických mydiel na voľné masné kyseliny je destilačne deliteľná s dostatočnou ostrosťou aj na krátkocestnej odparke, ktorej deliacu schopnosť zodpovedá asi jednej teoretickej etáži. Malé množstvo živých kyselín, najmä kyseliny abietovej, s mólovou hmotnosťou 302 g.mol<sup>-1</sup>, ktoré ostáva v talovej smole po oddelení zmesi masných a živých kyselín v destilátovej frakcii, sa tiež dostatočne odlišuje svojou tenziou pár od fytosterolov a separuje sa spolu s masnými kyselinami a masnými alkoholmi do spoločnej frakcie. Charakter sprievodných látok v koncentráte fytosterolov z molekulovej destilácie postupom podľa vynálezu dovoľuje použitie pre kryštalizáciu menej polárny alifatický alkohol etanol, ktorý je v porovnaní s metanolom menej toxický. Konečne pri spôsobe izolácie fytosterolov postupom podľa vynálezu ostávajú všetky zložky talového ole-

ja chemicky nenarušené k dispozícii na komplexné využitie.

#### Príklad

1 200 g talového oleja s číslom kyslosti 139 mg KOH/g, s obsahom masných kyselín 46 % hmot., živých kyselín 42 % hmot., nezmydeliteľných látok asi 12 % hmot. zbavený vody a prchavejších prímiesí pri teplote 100 °C a tlaku 0,4 kPa sa v krátkocestnej odparke so vzdialenosťou odparovača — chladiča 20 mm vyhriat v stieranom filme s priemernou hrúbkou 0,05 mm za čas 8 s pri teplote ohrevného média 195 stupňov Celzia a tlaku neskondenzovateľných plynov 7 Pa, pričom sa získala destilátová frakcia s hmotnosťou 790 g, predstavujúca 66 % z nástreku, a talová smola ako destiláčny zbytok 405 g, čo predstavuje 34 % z nástreku. V 810 g etanolu 95 % sa rozpustilo 81 g NaOH a k tomuto roztoku sa pridala talová smola. Pomer hmotnosti talovej smoly a etanolu bol 1 : 2, hmotnosť použitého ľahu 20 % z hmotnosti talovej smoly. Reakčná zmes sa udržiavala pri teplote 79 °C pri vare za intenzívneho miešania pod spätným chladičom po dobu 120 min, potom sa zmiešala s 2 000 g 5 %-ného vodného roztoku HCl. Vylúčená organická vrstva sa premyla vodou, pri 100 stupňoch Celzia a tlaku 0,4 kPa sa zbavila prchavých zložiek.

Jej hmotnosť bola 390 g. Pri teplote ohrevného média 175 °C a tlaku 6 Pa sa získala prvá destilátová frakcia s hmotnosťou 162 g a prvá zbytková frakcia s hmotnosťou 222 g, čo predstavuje 42 %, resp. 57 % z východiskového množstva talovej smoly po saponifikácii na destiláciu. Následnou destiláciou prvej zbytkovej frakcie pri teplote ohrevného média 250 °C a tlaku 6 Pa sa získala druhá destilátová frakcia s hmotnosťou 85 g a druhá zbytková frakcia 136 gramov, čo je 22 %, resp. 35 % z východiskového množstva talovej smoly. Spracovaním prvej destilátovej frakcie na krátkocestnej odparke pri teplote ohrevného oleja 160 °C a tlaku 5 Pa sa získala tretia destilátová frakcia s hmotnosťou 120 g, a tretia zbytková frakcia 39 g, tvoriace 31 %, resp. 10 % z pôvodnej talovej smoly. Spojením druhej destilátovej frakcie a tretej zbytkovej frakcie a destiláciou tejto zmesi na krátkocestnej odparke pri teplote ohrevného média 245 °C a tlaku 5 Pa sa získala štvrtá destilátová frakcia 109 g, ktorá ako koncentrát fytosterolov predstavuje 28 % z pôvodnej talovej smoly, a štvrtá zbytková frakcia 15 g, ktorá tvorí 4 %. Zo štvrtej destilátovej frakcie po rozpustení v 700 g etanolu 95 % pri teplote 78 °C po postáť 150 min. a po filtrácii pri 22 °C sa získalo 38 g kryštalickej fázy, z ktorej po opätovnom rozpustení v 450 g etanolu pri 78 °C, schladení a stáť 150 min. sa získalo 28 g

snehobíelych kryštálov v tvare dlhých ihličiek.

Ich hmotnosť je 7 % z hmotnosti výcho-

diskovej talovej smoly. Zloženie produktu 85 % hmct. beta sitosterolu a 15 % hmct. kampesterolu.

#### PREDMET VYNÁLEZU

Spôsob izolácie fytosterolov z talového oleja s číslom kyslosti 120 až 170 mg KOH/g s obsahom mastných kyselín 30 až 60 % hmot., živičných kyselín 30 až 60 % hmot. a nezmydeliteľných látok 8 až 18 % hmot. vyznačujúci sa tým, že talový olej sa kontinuálne vyhreje v tenkom stieranom filme s hrúbkou 0,01 až 0,5 mm v krátkocestnej odparek so vzdialenosťou odparovač — chladič 20 až 50 mm pri teplote ohrevného média 195 až 230 °C pri tlaku neskondenzovateľných plynov 1 až 50 Pa za čas 3 až 50 s, pričom sa získa destilátová frakcia v množstve 60 až 80 % hmot. z nástreku a talová smola v množstve 20 až 40 % hmot. z nástreku, a talová smola sa zmieša v hmotnostnom pomere 1 : 1,8 až 1 : 2,2 s 95 %-ným etylalkoholom, v ktorom sa rozpustil hydroxid sodný v množstve 15 až 25 perc. hmot. z množstva talovej smoly, zmes sa vyhreje na teplotu 78 až 80 °C a pri tejto teplote sa udržiava pod spätným chladičom pri intenzívnom miešaní po dobu 80 až 240 min., potom sa zmieša s 4 až 6 % hmot. vodným roztokom chlorovodíka v hmot. pomere 1 : 4 až 1 : 6 k množstvu talovej smoly, vylúčená organická vrstva sa premyje vodou a po oddelení zvyškov prchavých zložiek pri tlaku 0,1 až 1 kPa pri teplote 80 až 120 °C sa spracuje na krátkocestnej odparke so vzdialenosťou odparovač — chladič 20 až 50 mm v tenkom stieranom filme s hrúbkou 0,01 až 0,5 mm postupne tak, že pri teplote ohrevného média 175 až 210 °C pri tlaku 1 až 50 Pa sa získa prvá destilátová frakcia v množstve

40 až 50 % hmot. z východiskového množstva talovej smoly a prvá zvyšková frakcia v množstve 50 až 60 % hmot. z východiskového množstva talovej smoly, z prvej zvyškovej frakcie pri teplote ohrevného média 245 až 280 °C a tlaku 1 až 20 Pa sa získa druhá destilátová frakcia v množstve 15 až 25 % hmot. a druhá zvyšková frakcia v množstve 30 až 40 % hmot. z východiskového množstva talovej smoly, z prvej destilátovej frakcie pri teplote ohrevného média 155 až 190 °C a tlaku 1 až 20 Pa sa získa tretia destilátová frakcia v množstve 25 až 45 % hmot. a tretia zvyšková frakcia v množstve 5 až 15 % hmot. z východiskového množstva talovej smoly, pričom tretia zvyšková frakcia a druhá destilátová frakcia sa zmiešajú a z tejto zmesi pri teplote ohrevného oleja 245 až 280 °C a tlaku 1 až 20 Pa sa získa štvrtá destilátová frakcia v množstve 23 až 35 % hmot. a štvrtá zvyšková frakcia v množstve 2 až 10 % hmot. z východiskového množstva talovej smoly, štvrtá destilátová frakcia sa rozpustí v 95 %-nom etanole v pomere 1 : 6 až 1 : 8 pri teplote varu rozpúšťadla, schladí sa a ponechá sa v klude 120 až 240 min. matčný lúh sa od kryštalickej fázy oddelí filtráciou pri 20 až 25 °C, kryštalickejšia fáza sa opätovne rozpustí v 95 %-nom etanole v pomere 1 : 10 až 1 : 12 za varu rozpúšťadla a po schladení a po postatí 120 až 240 min. sa vylúčené fytosteroly v množstve 6 až 8 % hmot. vzťahnuté na východiskové množstvo talovej smoly oddelia filtráciou pri 20 až 25 °C.

### The Method of Isolation of phytosterols from Tall Oil

This solution is concerned with a method of isolation of phytosterols from tall oil pitch. The procedure is as follows. A wiped film evaporator distillation apparatus is used to fractionate tall oil into a resin and fatty acid fraction and, secondly into tall oil pitch.

5 Tall oil pitch is saponified in an ethanol solution containing sodium hydroxide. This reaction mixture is neutralized with hydrochloric acid. The resulting organic layer is extracted, dried, and fractionated in a short path distillation column. In this way, the first distillate (D-1) and first residue (R-1) are separated from the organic layer. From the first residue fraction (R-1), the  
10 second distillate (D-2) and second residue (R-2) fractions are obtained. From the first distillate fraction (D-1) the third distillate (D-3) and third residue (R-3) fractions are obtained. Then the second distillate (D-2) and third residue (R-3) fractions are combined and distilled to produce the fourth distillate fraction (D-4) that contains concentrated phytosterols. Crystallization in ethanol results in a yield of six to eight per cent based on the mass of starting tall oil pitch. The pure  
15 phytosterol crystals contain 80% beta sitosterol and 20% campesterol. The described procedure may be used for obtaining phytosterols from tall oil. They are an important raw material for the pharmacy and cosmetic industries.

The invention is concerned with the method of isolation of phytosterols, mainly beta sitosterol and campesterol from tall oil.

20 Phytosterols, which are an important raw material for cosmetics as emollients but are especially important for the pharmacy industry for the production of steroid hormones and other products are found in tall oil in a concentration of 1.5 to 3% in the form of esters. The steryl esters are concentrated in tall oil pitch, which is the residue after vacuum distillation of tall oil. According to known procedures, for example, according to publication USSR AO number 189,845 the method of isolation of phytosterols is as follows. The tall oil pitch is saponified in an alcohol  
25 solution of alkali lye. Free phytosterols, higher fatty alcohols such as lignoceryl, and other neutral materials are obtained from the reaction mixture by multiple extraction with non-polar solvents, for example hexane. Other methods, as for example, US patent 2,715,638 and US patent 3,691,211 teach crystallization of phytosterols from a reaction mixture after saponifying with water, alcohol, or ketones. Also, it is well known that tall oil soap obtained during sulphate  
30 production of cellulose produces crude tall oil after combining it with a mineral acid.

According to DP patent 2,642,414 tall oil soap is distilled in a thin film evaporator. A mixture of alcohols, sterols, and other neutral materials is obtained. This mixture is dissolved in a blend of isopropanol and water. Phosphoric acid and diatomaceous earth are added. This concentrate is

filtered and the resulting crystals are purified by re-crystallization. Disadvantages of methods using extraction are problems with phase separation, low efficiency, high solvent usage and high energy consumption for solvent regeneration, as well as work safety. When using a tall oil soap distillation procedure, there are problems with high viscosity of the distilling material on the evaporative surface and, this results in high working temperatures of up to 320 °C. These temperatures lead to thermal decomposition of tall oil components. The common disadvantage of the methods mentioned above is the production of a low quality, colored phytosterol concentrate with low purity. The presence of impurities requires crystallization with methanol that may cause health risks and, obtaining higher purity is difficult and problematic.

The method of isolation of phytosterols from tall oil described in this invention eliminates these disadvantages. The tall oil is gradually heated in a thin wiped film of thickness 0.01 to 0.5 mm in a short path distillation column with an evaporator to condenser distance of between 20 and 50 mm. Distillation conditions are 195 to 230 °C and a pressure of 1 to 50 Pa for 3 to 50 seconds. The distillate fraction obtained is 60 to 80% of the incoming feed stock and the residue (tall oil pitch) is 20 to 40% on a mass basis. Tall oil pitch is mixed with 95% ethanol in which NaOH is dissolved in an amount of 15 to 25% of the weight of tall oil pitch. The ratio of pitch to solvent is between 1:1.8 and 1:2.2. The mixture is refluxed at 78 to 80 °C with vigorous agitation for 60 to 240 minutes. An aqueous solution of 4 to 6% hydrochloric acid is added to the reaction vessel in a ratio of between 4:1 and 6:1 on an acid to pitch basis. The extracted organic layer is stripped of water and volatile components at a pressure of 0.1 to 1.0 KPa and a temperature of 80 to 120 °C in a short path distillation column. The evaporator to condenser separation is 20 to 50 mm and the wiped film thickness is 0.01 to 0.5 mm. The first distillate fraction (D-1) is 40 to 50% of the incoming tall oil pitch and the first residue fraction (R-1) is 50 to 60%. The distillation conditions are 170 to 210 °C and a pressure of 1 to 50 Pa. The first residue fraction (R-1) is distilled at a temperature of 245 to 280 °C and a pressure of 1 to 20 Pa and produces a second distillate fraction (D-2) of 15 to 25% (based on incoming pitch) and a second residue fraction (R-2) of 30 to 40% on the same basis.

The first distillate fraction (D-1) is distilled at a temperature of between 155 and 190 °C and a pressure of between 1 and 20 Pa to produce a third distillate fraction (D-3) that is 25 to 45% (based on incoming pitch) and a residue fraction (R-3) that is 5 to 15% (based on incoming pitch). Then, the third residue fraction (R-3) and second distillate fraction (D-2) are combined and distilled at a temperature of between 245 and 280 °C and a pressure of 1 to 20 Pa. This results in a fourth distillate fraction (D-4) that is 23 to 35% of the original pitch mass and a fourth residue fraction (R-4) that is between 2 and 10% of the original tall oil pitch. The fourth distillate fraction (D-4) is dissolved in 95% ethanol in a ratio of between 1 to 6 and 1 to 8 of D-4

to solvent at the boiling temperature of the solvent. Then, it is cooled down and held at temperature for 120 to 240 minutes. The mother liquor is separated from the crystals by filtration at 20 to 25 °C. The crystals are re-dissolved in 95% ethanol in a ratio of between 1 to 10 and 1 to 12 at the solvent boiling point. This reaction mixture is cooled down and left at temperature for 120 to 240 minutes. Phytosterols in a yield of 6 to 8% based on the mass of incoming pitch are separated by filtration at 20 to 25 °C.

The method of phytosterol isolation from tall oil according to this invention has many advantages. Phytosterols obtained in this way are bright, pure and contain only beta sitosterol and campesterol in the shape of long, snow-white needles. The materials which cause coloration with solvent extraction techniques are the result of other compounds that have similar solubility to phytosterols and therefore crystallize with the sterols. The use of this invention causes the higher molecular weight materials that are less volatile to stay in the residue fraction and not in the distillate fraction. The yield of phytosterols using this method is higher than known methods and reaches 80 to 90% by weight. Another important advantage of this invention other than high yield is that it is simple and energy efficient when compared to multiple solvent extraction because the principal method of separation is molecular distillation from a wiped film using a short path distillation column. This allows for the separation and purification of a mixture of thermally unstable materials without decomposition, using low working temperatures. This fact also contributes to the higher yield of phytosterol because there is no thermal degradation.

Another important advantage influencing both the yield and quality of phytosterols is the fact that the primary separation of tall oil into a mixed acid fraction and tall oil pitch is done in a molecular distillation column under favorable economic conditions while during the classical method of fractionation of tall oil by vacuum distillation there is frequently decomposition or polymerization during this long lasting high temperature operation.

CNMR analysis of fractions of tall oil pitch showed that phytosterols with an average molecular weight greater than 400 grams per mole are present in tall oil pitch in the form of esters with fatty acids and linoleic acid with an average molecular weight of about 280 grams per mole. The result of this significant difference in molecular weights is a substantial difference in the boiling points of these two groups of materials. So, a reaction mixture after saponification and the conversion of soaps to free fatty acids produces a feed stock that can be easily rectified even with short path distillation that only has one theoretical stage. The small amount of resin acids, mainly abietic acid with a molecular weight of 302 g/mole stays in the tall oil pitch after separation of the fatty and resin acids in the distillate fraction. The boiling point differs



sufficiently from phytosterols to allow for efficient separation with fatty acids and fatty alcohols into a common fraction.

The method of fractionating materials and concentrating phytosterols from molecular distillation according to this invention allows for the use of the less polar alcohol ethanol for crystallization.

- 5 Ethanol has a lower toxicity than methanol. Finally, with the method of isolation of phytosterols according to this invention, there is no decomposition of any tall oil components and they are ready for further use.

### Example

percentage  
20/3  
1200 grams of tall oil with an acid number of 130 mg. KOH / g and 46% fatty acids,  
42% resin acids, and 12% unsaponifiable material was stripped of water and light end materials  
at a temperature of 100 °C and a pressure of 0.4 KPa in a short path distillation column. The  
distance between the evaporator and the condenser was 20 mm and the wiped film thickness was  
0.05 mm. The residence time was 8 seconds and the distillation temperature was 195 °C. The  
pressure of non-condensable gases was 7 Pa. A distillate fraction of 790 grams was obtained.  
15 This equates to 66% of feed. A tall oil pitch fraction of 405 grams (34% of feed) was obtained.  
The tall oil pitch was dissolved in a solution weighing 810 grams of 95% ethanol and 81 grams  
of NaOH. The ratio of tall oil pitch to ethanol was 1 to 2 and the alkali application was 20% by  
weight of tall oil pitch. The reaction mixture was refluxed at 79 °C with vigorous agitation for  
120 minutes. 2000 grams of 5% aqueous HCl was added to the solution. The extracted organic  
20 layer was stripped of water and volatile components at 100 °C and a pressure of 0.4 KPa. The  
result was an organic layer weighing 390 grams. The first distillation at a temperature of 175 °C  
and pressure of 6.0 Pa produced a distillate (D-1) weighing 162 grams and a residue (R-1)  
weighing 222 grams. The first residue fraction (R-1) was distilled at a temperature of 250 °C  
and a pressure of 6 Pa. This produced a second distillate (D-2) weighing 85 grams while the  
25 second residue (R-2) weighed 136 grams.

The first distillate fraction (D-1) was passed through a short path column at a temperature of  
160 °C and a pressure of 5.0 Pa. This resulted in a third distillate fraction (D-3) weighing 120  
grams and a third residue fraction (R-3) weighing 39 grams.

30 The second distillate (D-2) and third residue (R-3) fractions were combined and distilled to  
produce fourth distillate (D-4) and fourth residue (R-4) fractions. The distillation conditions  
were 245 °C and 5 Pa. The fourth distillate fraction weighed 109 grams or 28% of the original  
pitch and the fourth residue fraction weighed 15 g or 4% of the original pitch. The fourth  
distillate (D-4) was dissolved in 700 g of 95% ethanol at a temperature of 78 °C and was then

cooled and held at 22 °C for 150 minutes. 38 g of crystals were obtained by filtration and re-dissolved in 450 g of ethanol at 78 °C. The mixture was cooled to 22 °C and held for 150 minutes. 28 g of snow-white long needles were obtained by filtration. The weight of sterols is 7% of the original tall oil pitch used and the content is 85% beta sitosterol and 15% campesterol.

### THE SUBJECT OF INVENTION

The method of isolation of phytosterols from tall oil with an acid number of 120 to 170 mg KOH/g with a fatty acid content of 30 to 60% by weight, resin acids of 30 to 60% by weight, and unsaponifiable materials weighing 8 to 18% is significant by the way the tall oil is gradually warmed in a thin wiped film with a thickness of 0.01 to 0.5 mm in a short path distillation column, with an evaporator to condenser separation of 20 to 50 mm, a temperature of 195 to 230 °C, and a pressure of non-condensed gasses of 1 to 50 Pa for a time of 3 to 50 seconds. The distillate obtained is 60 to 80% of the incoming feed stock while the tall oil pitch obtained is 20 to 40% of the incoming feed stock. The tall oil pitch is mixed with 95% alkaline ethanol in a ratio between 1:1.8 and 1:2.2. The NaOH application is 15 to 25% of the weight of tall oil pitch. The mixture is heated to 78 to 80 °C and is refluxed with intense agitation for 60 to 240 minutes. It is then mixed with a 4 to 6% solution of aqueous HCl in a ratio of between 4:1 and 6:1 on an acid to pitch basis. The extracted organic layer is washed with water and then stripped of volatile components at a temperature of 80 to 120 °C and a pressure of 0.1 to 1 KPa. This feed stock is distilled in a short path column with an evaporator to condenser separation of 20 to 50 mm and a wiped film thickness of 0.01 to 0.5 mm. Distillation temperature is 175 to 210 °C and distillation pressure is 1 to 50 Pa. The first distillate cut is 40 to 50% of the original tall oil pitch and the first residue cut is 50 to 60%. The first residue is distilled at a temperature of 245 to 280 °C and a pressure of 1 to 20 Pa. This results in a second distillate that is 15 to 25% of the original pitch and a second residue that is 30 to 40%. The first distillate is re-distilled at a temperature of 155 to 190 °C and a pressure of 1 to 20 Pa. This produces a third distillate that is 25 to 45% of the original pitch and a third residue that is 5 to 15%. The third residue and second distillate are combined and distilled at a temperature of 245 to 280 °C and a pressure of 1 to 20 Pa. This produces a fourth distillate that is 23 to 35% of the original pitch and a fourth residue that is 2 to 10%. The fourth distillate is dissolved in 95% ethanol in a ratio of between 1:6 and 1:8 at the boiling point of the solvent. It is then cooled down and left for 120 to 240 minutes. The mother liquor is separated from the crystals by filtration at 20 to 25 °C. The crystals are re-dissolved in 95% ethanol in a ratio of between 1:10 and 1:12 at the solvent boiling point. This mixture is cooled down and left for 120 to 240 minutes. Phytosterols in the amount of 6 to 8% of original tall pitch are separated by filtration at 20 to 25 °C.